

POLYMER FUSE

Patent Number: JP58196231
Publication date: 1983-11-15
Inventor(s): CHIBA KAZUMASA; others: 02
Applicant(s): TORAY KK
Requested Patent: ☐ JP58196231

Application Number: JP19820078145 19820512

Priority Number(s):

IPC Classification: C08G69/44 ; H01H37/76

EC Classification:

Equivalents:

Abstract

PURPOSE: A specific polyamide-forming component and a specific polyester-forming component are subjected to polycondensation reaction to prepare a polyesteramide and the product is used to give the titled fuse having a clear and sharp melting point in a prescribed temperature zone and high mechanical strength.

CONSTITUTION: For example, a component forming polyamide such as undecanamide and another component forming polyester such as ethylene sebacate are subjected to polycondensation reaction to give a polyesteramide which consists of (A) 95-40wt% of amide units of formula I (K is 10, 11) and/or formula II (l is 6-12; m is 7-10) and (B) 5-60wt% of ester units of formula III (n is 3-11) and/or formula IV (R is 2-6C divalent aliphatic group; R' is 6-12C aliphatic alkylene, divalent aromatic group), has a crystal melting point of 130-175 deg.C and less than 30 deg.C melting temperature range. The resultant polyester is used and formed into a form of electrically heated wire by means of an extruder to give the objective fuse.

Data supplied from the esp@cenet database - 12

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—196231

⑤ Int. Cl.³
C 08 G 69/44
H 01 H 37/76

識別記号

庁内整理番号
7142—4 J
7926—5 G

⑬ 公開 昭和58年(1983)11月15日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ 高分子ヒューズ

① 特 願 昭57—78145
② 出 願 昭57(1982)5月12日
③ 発 明 者 千葉一正
名古屋市港区大江町9番地の1
東レ株式会社名古屋事業場内
④ 発 明 者 小林和彦

⑤ 発 明 者 村木俊夫
名古屋市港区大江町9番地の1
東レ株式会社名古屋事業場内
⑥ 出 願 人 東レ株式会社
東京都中央区日本橋室町2丁目
2番地

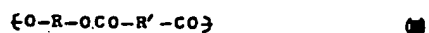
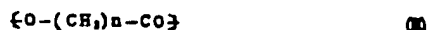
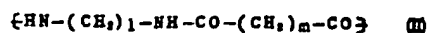
明 細 書

1. 発明の名称

高分子ヒューズ

2. 特許請求の範囲

下記(Ⅰ)式および/または(Ⅱ)式で示されるアミド単位95~40重量多および下記(Ⅲ)式および/または(Ⅳ)式で示されるエステル単位5~60重量多を主要構成単位とし、かつ結晶融解温度が150~175℃の範囲内にあり、融解温度巾が30℃以下にあるポリエステルアミドからなる高分子ヒューズ。



ここでkは10または11、lは6~12の整数、mは7~10の整数、nは8~11の整数、Rは炭素数2~6の二価の脂肪族基、R'は炭素数6~12の脂肪族アルキレン基または二

価の芳香族残基を指す。

3. 発明の詳細な説明

本発明は特定のポリエステルアミドからなり、二種式温度制御方式の電気毛布や電気カーペットなどの暖房器具において発熱体の異常過熱防止回路に用いられる高分子ヒューズに関するものである。

一般に電気毛布、電気カーペットなどにおいては線状あるいは面状の発熱体が毛布、カーペットの全面に行き渡るように組み込まれている。通常、発熱体の温度検知およびコントロールは暖房器具中に組み込まれた高分子センサーによつて行なわれる。しかし何らかの原因で温度制御回路に不調が生じた場合には発熱体が異常過熱する危険があり、その防止策として温度が所定の値以上に上昇したら速やかに供給電流を遮断する温度ヒューズ機能を付与することが安全上必要である。温度制御方式には大別すると一線式制御と二線式制御とがあり、前者においては温度を検知する高分子センサー材料自身が発

熱体と接しており、材料の融点以上の温度になると熔融し、回路をショートさせ供給電流を遮断するという温度ヒューズの機能を兼備している。この一線式制御方式の高分子感熱素子としてはすでに各種のポリアミドに特定の電気特性改良剤を添加した材料が提案されている。一方、二線式制御法では温度センサーと温度ヒューズとが分離しており、センサー材料としては温度検知感度のすぐれた変性ポリ塩化ビニルが主として用いられている。しかしポリ塩化ビニルは非晶性高分子であり、上述の温度ヒューズの役割を果たすことはできないので、別途異常過熱防止用の温度ヒューズを設ける必要がある。

このような温度ヒューズ材料として要求される特性は目的とする所定の温度領域に明確な鋭い融点を有することである。ここでいう明確な鋭い融点とは、たとえば、示差差動熱量計を用いて一定の昇温速度で材料の融点を測定する際明らかなる結晶融解吸熱ピークが観測され、しか

ーズ材料の融点は130～170℃の領域にあることが好ましい。この意味ではナイロン11やナイロン12の融点は高温で、温度制御の精密性向上の要求につれて新たな材料が求められているのが現状である。融点を下げる目的で共重合することはよく知られた手法であり、たとえばナイロン11やナイロン12にε-カプロラクタムあるいはヘキサメチレンジアミン・アジピン酸塩などを共重合せしめた公知のナイロン11/6共重合体、ナイロン12/66共重合体などは融点が130～170℃の範囲内にあるが、非晶化の程度が大きく鋭い融点を持たないため、本ヒューズ用途には不適な材料である。つまり融点および融解時の温度巾が特定範囲内にあるためには共重合組成を最適選択する必要がある。

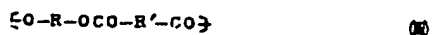
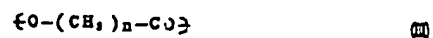
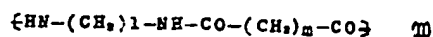
そこで本発明者らはナイロン11やナイロン12のすぐれた特性を損うことなく、安全性がさらに高められた温度ヒューズ材料を得るべく鋭意検討した結果、一定のポリアミド形成性成

も融解開始温度と融解終了温度との温度差が小さいことを意味する。このように定義される明確な鋭い融点を有する材料は、融点より低い温度で軟化することなく、かつ、いつたん熔融したらすみやかに熔融粘度の低下を起こす。これに対し温度ヒューズ材料が融点より低い温度で軟化すると目的の温度以下の領域で回路がショートするとハル誤動作につどがり、一方、熔融後の粘度低下が遅いといつまでも回路がショートせず、異常過熱の危険が生じるという問題がある。

ポリアミドは明確な融点を有する結晶性ポリマーであり、熔融後の粘度低下も大きく、しかも機械的性質、加工性、耐熱性にもすぐれているので、本ヒューズ用途に好適な材料である。従来二線式の電気毛布、電気カーペットなどのヒューズ材料としてはポリアミドの内では比較的融点の低いナイロン11(結晶融解温度195℃)ナイロン12(結晶融解温度182℃)が用いられてきたが、本来安全上の見地から温度ヒュ

分とポリエステル形成性成分を重縮合して得たポリエステルアミドが130～175℃の領域に明確な鋭い融点を持ち、機械的強度、加工性なども良好を極めてすぐれた温度ヒューズ材料となることを見出し、本発明に到達した。

すなわち、本発明は下記(Ⅰ)式および/または(Ⅱ)式で示されるアミド単位95～40重量%および下記(Ⅲ)式および/または(Ⅳ)式で示されるエステル単位5～60重量%を主要構成単位とし、かつ結晶融解温度が130～175℃の範囲内にあり、融解温度巾が30℃以下にあるポリエステルアミドからなる高分子ヒューズを提供するものである。



ここでxは10または11、1は6～12の整数、^mは7～10の整数、ⁿは3～11の整数、Rは炭素数2～6の二価の脂肪族残基、R'は炭素数6～12の脂

脂肪族アルキレン基または二価の芳香族残基を表わす。

本発明のヒューズの素材として用いられるポリエステルアミドとはポリアミド形成性成分とポリエステル形成性成分を共重合させてなる共重合体である。ポリエステルアミドの一つの構成単位であるアミド単位とは、上記(1)式および/または(4)式で示され、その代表例としてウンデカンアミド、ドデカンアミド、ヘキサメチレンセバカミド、ヘキサメチレンジカミド、ウンデカメチレンジカミドなどの単位を挙げることができる。これらのアミド単位は各々単独または二種以上の共重合の形で用いることができ、また少量共重合の範囲内で他のアミド単位を導入することができる。本発明におけるポリエステルアミドの他の構成単位であるエステル単位は上記(2)式および/または(3)式で示される単位であり、例としてエチレンセバケート、エチレンジカジオエート、エチレンテレフタレート、ブチレンアゼラエート、ブチレンセバケート、ブチレンジカジオエート、ブチレンテレフタレート、ヘキサメチレンジカジオエート、ネオペンチルセバケート、ネオペンチルジカジオエート、フクトン類の開環から誘導される単位を挙げることができる。これらのエステル単位は各々単独または共重合の形で用いることができ、また少量共重合の範囲内で他のエステル単位を導入してもよい。アミド単位とエステル単位との共重合組成比は重量比で95:5~40:60、より好ましくは90:10~50:50の範囲が適当であり、この組成を外れると融解温度が130~175℃の条件で満足しないとか、材料としての実用的強度や耐熱性が損なわれるので好ましくない。ただし、共重合組成比がここで述べた範囲内にあつても結晶融解温度や融解温度巾が設定条件を満足し得ないポリエステルアミドが存在する。たとえば、ヘキサメチレンジカミド(N-512)単位:90重量部とブチレンジカジオエート(PBD)単位:10部

らなるN-11/PBD:85/15~55/45(重量比)、N-12/PBD:90/10~60/40(重量比)、N-610/PBD:70/30~50/50(重量比)、N-612/PBD:70/30~50/50(重量比)などのポリエステルアミドが好ましく使用される。

量部からなるN-612/PBD:90/10ポリエステルアミドの結晶融解温度は215℃であり、本発明のヒューズとしては結晶融解温度が高過ぎる。またドデカンアミド(N-12)単位:60重量部とブチレンテレフタレート(PBT)単位:40重量部からなるN-12/PBT:60/40ポリエステルアミドは結晶性が比較的強く、融解温度巾が38℃であつて本発明のヒューズ材料としては好ましくない。共重合による結晶性の低下が少なく、しかも結晶性が共重合組成に大きく依存しないという特徴を具備しているという意味で本発明のヒューズ材料として好適なものは脂肪族エステル単位と脂肪族アミド単位からなる脂肪族ポリエステルアミドであり、特にウンデカンアミド(N-11)単位、ドデカンアミド(N-12)単位、ヘキサメチレンセバカミド(N-610)単位、ヘキサメチレンジカミド(N-612)単位、などとブチレンセバケート(PBB)単位、ブチレンジカジオエート(PBD)単位などか

らなるN-11/PBD:85/15~55/45(重量比)、N-12/PBD:90/10~60/40(重量比)、N-610/PBD:70/30~50/50(重量比)、N-612/PBD:70/30~50/50(重量比)などのポリエステルアミドが好ましく使用される。

本発明のポリエステルアミドの製造法については特に限定なく、ポリアミド形成性原料とポリエステル形成性原料の混合物を融媒の存在下に重合せしめる方法、ポリアミドプレポリマーの存在下にポリエステル形成性成分の重合を行なう方法、ポリエステルプレポリマーの存在下にポリアミド形成性成分の重合を行なう方法、特定の末端基を有するポリエステルプレポリマーおよびポリアミドプレポリマーを重合させる方法など、いずれの方法を採用してもよい。に好適な重合方法の一例を示すと、所定のジカルボン酸、ジカルボン酸に対し1.05~2.0倍モルのジオールおよび所定のアミノ酸、フクトン類

いはナイロン塩などの混合物を通常のエステル化触媒の存在下において150~260℃の温度で常圧加熱反応させた後、10mmHg以下、好ましくは1mmHg以下の減圧下に200~280℃で加熱重合させることによつて溶融時透明な高重合度のポリエステルアミドとすることができる。ポリエステルアミドの製造にはチタン系触媒が良好な結果を与える。特にテトラブチルチタネート、テトラメチルチタネートのごときテトラフルキルチタネート、シユウ酸チタンカリのごときシユウ酸チタン金属塩などが好ましい。また、その他の触媒としてはジブチルスズフワレートのごときスズ化合物、酢酸鉛のごとき鉛化合物が挙げられる。

本発明に使用されるポリエステルアミドの結晶融解温度は130~175℃、好ましくは、140~170℃の範囲内にあり、しかも融解温度巾が30℃以下、好ましくは25℃以下であることが必要である。ここで結晶融解温度とは、示差差動熱量計を用いて一定の昇温速度で

りにおいて他の成分、たとえば酸化防止剤、耐熱剤、耐光剤、耐加水分解性向上剤、着色剤、離熱剤、補強剤、滑剤、結晶核剤、帯電防止剤、界面活性剤、可塑剤、各種成形助剤、その他の重合体などを添加導入することができる。特に耐熱剤の添加は重要で、電気毛布、電気カーペットなどのヒューズは長時間加熱状態にあるので、その間の材料自体の劣化を防止する意味で通常公知の耐熱剤、たとえば銅化合物、ヒンダードフェノール系化合物、芳香族アミン、リン化合物などを添加するのが実用的である。また電気毛布、電気カーペットなどの温度コントロール回路の方式によつてはヒューズ材料のインピーダンスあるいは誘導率等の電気特性と融解挙動を組み合わせてヒューズ機能を果たせしめる場合があり、この場合にはポリエステルアミドの電気特性改良剤として銅化合物、ハロゲン化アルカリ化合物、界面活性剤などを添加することができる。

ここにナイロン11、ナイロン12などが有

試料を加熱した場合に観測される融解吸熱ピーク温度を意味し、融解温度巾とは示差差動熱量計の記録チャートに示された融解開始温度と融解終了温度との差を意味する。結晶融解温度が130~175℃の範囲を外れる場合には目的の温度で温度制御回路がショートしないので好ましくなく、また融解温度巾が30℃を超えるような共重合体に結晶性が低く、結晶融解温度を境界にして鋭く特性が変化しないので、回路の誤動作が起るやすく実用的でない。

ポリエステルアミドの重合度については特に制限はないが、一般的にいって相対粘度が1.25~3.0の範囲にあるものなら任意に設定でき、特に1.3~2.5の範囲内にあるものが好適に用いられる。

本発明のヒューズは、上記したポリエステルアミドを用いて押出機などにより電線線、電線被覆あるいはシートなどの形状に成形することにより得られる。

本発明のヒューズにはその特性を損わない限

するすぐれた機械的物性(強度、強じん性、屈曲疲労特性など)、加工性、耐熱性などを損うことなく、制御精度、安全性の極めて高い電気毛布、電気カーペットなどに使用される高分子ヒューズ材料が得られることが判明した。

以下に実施例を挙げて本発明をさらに詳しく述べる。なお、実施例および比較例に記した材料特性は次の方法にしたがつて評価した。

(1) 相対粘度: ポリマ0.5gをオルトクロロフェノール100gに溶解し、25℃で測定した。

(2) 結晶融解温度および融解温度巾: Perkin-Elmer社DSC-1型示差差動熱量計を用いて昇温速度20℃/minの条件で測定した。記録チャートに示された融解吸熱ピーク温度を結晶融解温度とし、融解開始温度と融解終了温度との温度差を融解温度巾とした。

(3) 耐屈曲疲労試験: ポリマを溶融プレスして厚さ1mmのシートを形成し、このシートから5mm×80mmの試験片を切り取った後、この

融解温度巾は38℃であり、密な温度制御のためには大きすぎるということがわかった。

実施例5

実施例1で得たM-11/PBD:70/30共重合体を電線被覆の手法で発熱ヒーター線上に被覆し、その上に信号線を巻き、さらに絶縁外皮を重ねて電気毛布の温度ヒューズ線を製造した。別途製造した感熱性素子層を含む温度制御線とともに毛布内に組み込み、導通電流を変化させて温度ヒューズ機能を試験した。その結果、ヒーター線温度が150℃に達すると回路がショートすることがわかり、実用的なヒューズ線であることが確認できた。

特許出願人 東レ株式会社

1 A